

Verfahren zur Herstellung von Hydroxycarbonsäureestern

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ausgewählten Hydroxycarbonsäureestern sowie Mischungen von Hydroxycarbonsäureestern und deren Verwendung in kosmetischen Zusammensetzungen.

Hydroxycarbonsäureester sind seit langem bekannte Verbindungen. Insbesondere die Monoalkylhydroxycarbonsäureester werden seit langem in kosmetischen Mitteln eingesetzt. So beschreibt z. B. die EP 282 289 A1 eine kosmetische Zusammensetzung, die Monoalkylzitroneinsäuresalze enthält. Neben den reinen Alkylverbindungen werden auch Alkyloxidverbindungen der Zitronensäure in dieser Schrift offenbart.

Die WO 94/10970 beschreibt einen Lösungsvermittler, der Monoalkylcitrate mit Alkylgruppen, die 7 bis 10 C-Atome enthalten, als Inhaltsstoff in Parfums, kosmetischen Zusammensetzungen, wie Reinigungs- und Pflegemittel für Körper und Textilien. Aus der DE 199 45 478 A1 sind kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen bekannt, die neben Alkyl- und/oder Alkyloligoglycosiden Hydroxycarbonsäurepartialester oder deren Salze enthalten.

Bei den aus dem Stand der Technik bekannten Produkten zeigten sich allerdings diverse Nachteile. So sind die aus dem Stand der Technik bekannten Alkylcitrate häufig nicht mit Aniontensiden zusammen klar formulierbar und auch bei der Kombination mit bestimmten nichtionischen Tensiden, wie Alkylpolyglycosiden, kann es zu Nachteilen bei der Formulierung kommen. Des weiteren liegen die reinen Alkylzitroneinsäuresalze als bei Raumtemperatur hochschmelzende Pasten vor. Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Nachteile der aus dem Stand der Technik bekannten Alkylzitroneinsäuresalze und Hydroxycarbonsäureester zu verbessern. Es wurde gefunden, dass durch Auswahl der Alkoholkomponente Alkylcitrate erhalten lassen, welche die oben aufgezeigten Nachteile nicht aufweisen.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxycarbonsäureestern, indem man Hydroxycarbonsäuren oder deren Salze mit einer Mischung aus Alkoholen der allgemeinen Formeln (I) R^1-OH und (II) $R^2-(C_2H_4)_n-OH$, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander, für einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen und n für eine Zahl zwischen 1 und 20 steht, bei Temperaturen von 120 bis 180 °C umsetzt, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Formeln (I) und (II) im Gewichtsverhältnis 10 : 1 bis 1 : 10 eingesetzt werden. Die so

erhaltenen Verbindungen, welche Mischungen verschiedener isomerer Ester darstellen, sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

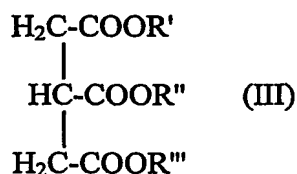
Das vorliegende erfindungsgemäße Verfahren betrifft prinzipiell alle Hydroxycarbonsäuren, wobei besonders bevorzugte Hydroxycarbonsäuren ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Milchsäure, Weinsäure, Apfelsäure und Zitronensäure sowie deren Eigenkondensationsprodukten. Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist die Citronensäure.

Bei den Partialestern der Hydroxycarbonsäuren im Sinne der vorliegenden Erfindung handelt es sich um Tenside, die vorzugsweise noch eine freie Carboxylgruppe enthalten. Dementsprechend kann es sich auch um saure Ester oder deren Neutralisationsprodukte handeln. Vorzugsweise liegen die Partialester dann in Form von Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und/oder Glucammoniumsalze vor.

Die Ester selbst leiten sich bevorzugt von Fettalkoholen der Formel (I) ab, die in Abmischung mit ethoxylierten Fettalkoholen der allgemeinen Formel (II) eingesetzt werden. Erfindungswesentlich ist es dabei, dass das Gewichtsverhältnis zwischen den Alkoholen der Formel (I) und den ethoxylierten Alkoholen der Formel (II) im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 10 ausgewählt wird. Als besonders bevorzugt hat es sich erwiesen, die Alkohole der Formel (I) und (II) im Gewichtsverhältnis von 10 : 1 bis 1 : 1 und insbesondere von 9 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise 4 : 1 bis 1 : 1 und dabei insbesondere von 1 : 1 einzusetzen.

Die Ester gemäß der vorliegenden Erfindung sind Polyester, da mehrere Carboxylfunktionen verestert sein können. Typischerweise liegen herstellungsbedingt, Gemische der Ester vor, wobei etwa 25 bis 30 % Monoester, 30 bis 40 % Diester und 5 bis 15 % Triester vorliegen können. Der Rest bis 100 % liegt als freie Hydroxycarbonsäure vor.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft daher Mischungen von isomeren Verbindungen der allgemeinen Formel (III)



in der R', R'', R''' für ein Wassstoffatom, und/oder einen Alkylrest mit 22 C-Atomen und/oder einen ethoxylierten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen steht, wobei in den ethoxylierten Alkylresten jeweils zwischen 2 und 20 Teile Ethylenoxid pro Alkylrest enthalten sind, mit den Maßgaben, daß mindestens einer der Reste R', R' bzw. R''' einen solchen ethoxylierten Alkylrest darstellt und die Gesamtzahl an Ethylenoxideinheiten pro Estermolekül auf 20 begrenzt ist. Die Mischungen enthalten Mono- Di- und Triester nebeneinander, wobei Mono- und Diester bevorzugt im Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 2 nebeneinander vorliegen. Der Anteil an freier Citronensäure kann bei bis zu 20 %, bezogen auf die Mischungen, liegen. Vorzugsweise enthalten die Mischungen aber weniger freie Citronensäure, wobei weniger als 10 % bevorzugt sind.

Das Herstellverfahren als solches entspricht dem Stand der Technik, wobei es wesentlich sein kann, dass die Reaktion in einer Stickstoffatmosphäre stattfindet. Weiterhin kann es vorteilhaft sein, die Temperaturen bei der Reaktion im Bereich von 150 bis 170 und vorzugsweise von 160° C einzustellen. Als Endprodukt werden die erfindungsgemäßen Monoalkylester der Hydroxycarbonsäuren erhalten, die beispielsweise durch Destillation aus dem Ansatz entfernt werden können. Die Ester können frei oder als Salze vorliegen. Verfahrensbedingt resultiert auch immer ein geringer Anteil an unveresterter Hydroxycarbonsäure, vorzugsweise maximal 20 Gew.-% und insbesondere maximal 10 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind solche Reaktionsprodukte, die maximal 8 und insbesondere maximal 5 % unveresterter Citronensäure enthalten.

Die Säurezahl (DIN 51963) der erfindungsgemäß erhaltenen Produkte liegt vorzugsweise bei 200 bis 300, die OH-Zahl liegt vorzugsweise im Bereich von 180 bis 250, die Esterzahl bevorzugt bei 100 bis 160 und die Verseifungszahl vorzugsweise im Bereich von 380 bis 500. (Alle Messungen nach DIN).

Die erfindungsgemäß hergestellten Hydroxycarbonsäureester und vorzugsweise die Ester der Zitronensäure können vorteilhafterweise mit anionischen und/oder nichtionischen Tensiden zu wässrigen Lösungen formuliert werden.

Als besonders bevorzugte nichtionische Tenside seien u.a. die Fettalkohole, die Alkoholethoxylate und die Alkylpolyglycoside genannt. Als besonders geeignete Aniontenside sei auf die Alkylethersulfate verwiesen, ohne dass damit eine Einschränkung in Bezug auf die Auswahl der anionischen Tenside vorgenommen werden sollte.

Fettalkohole

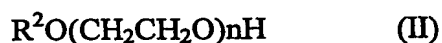
Unter Fettalkoholen, die auch bei der Synthese der erfindungsgemäßen Hydroxycarbonsäuren eingesetzt werden, sind primäre aliphatische Alkohole der Formel (I) zu verstehen,



in der R^1 für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Bevorzugt sind technische Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettalkohol.

Alkoholethoxylate

Alkoholethoxylate werden herstellungsbedingt als Fettalkohol- oder Oxoalkoholethoxylate bezeichnet und folgen vorzugsweise der Formel (II),



in der R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 1 bis 50 steht. Verbindungen der Formel (II) mit einem Ethoxylierungsgrad von 1 bis 20 werden zur Synthese im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Hydroxycarbonsäureestern eingesetzt. Typische Beispiele sind die Addukte von durchschnittlich 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 und insbesondere 1 bis 5 Mol Ethylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomer-

fraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Bevorzugt sind Addukte von 1 bis 10 Mol Ethylenoxid an technische Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettalkohol.

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der Formel (IV) folgen,

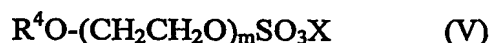


in der R^3 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (IV) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $p = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^3 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligo-glucoside der Kettenlänge C_8 - C_{10} ($DP = 1$ bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C_8 - C_{18} -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C_{12} -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer $C_{9/11}$ -Oxoalkohole ($DP = 1$ bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^3 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, My-

ristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C_{12/14}-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Alkylethersulfate

Alkylethersulfate ("Ethersulfate") stellen bekannte anionische Tenside dar, die großtechnisch durch SO₃- oder Chlorsulfonsäure (CSA)-Sulfatierung von Fettalkohol- oder Oxoalkoholpolyglycolethern und nachfolgende Neutralisation hergestellt werden. Im Sinne der Erfindung kommen Ethersulfate in Betracht, die der Formel (V) folgen,



in der R⁴ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, m für Zahlen von 1 bis 10 und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele sind die Sulfate von Anlagerungsprodukten von durchschnittlich 1 bis 10 und insbesondere 2 bis 5 Mol Ethylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze. Die Ethersulfate können dabei sowohl eine konventionelle als auch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Ethersulfaten auf Basis von Addukten von durchschnittlich 2 bis 3 Mol Ethylenoxid an technische C_{12/14}- bzw. C_{12/18}-Kokosfettalkoholfraktionen in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze.

Die erfindungsgemäßen Tensidgemische können zur Herstellung von kosmetischen Zubereitungen, wie beispielsweise Haarshampoos, Haarlotionen, Schaumbäder, Duschbäder, Cremes, Gele, Lotionen, alkoholische und wässrig/alkoholische Lösungen, Emulsionen, Wachs/Fettmassen, Stiftpräparaten, Pudern oder Salben dienen. Die Hydroxycarbonsäureester der vorliegenden Erfindung können ferner in Kombination mit weiteren in der Kosmetik üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen, wie beispielsweise milden Tensiden, Ölkörpern, Emulgatoren,

Überfettungsmitteln, Perlglanzmitteln, Konsistenzgebern, Verdickungsmitteln, Polymeren, Silikonverbindungen, Fetten, Wachsen, Lecithinen, Phosphorlipiden, Stabilisatoren, biogenen Wirkstoffen, Deodorantien, Antitranspirantien, Antischuppenmitteln, Filmbildnern, Quellmitteln, UV-Lichtschutzfaktoren u. ä. kombiniert werden. Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von Hydroxycarbonsäureestern, die nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 hergestellt worden sind, als Hilfsmittel zur Herstellung von kosmetischen Mitteln, vorzugsweise solchen, die entweder Alkylethersulfate oder Alkyloligoglycosiden oder Fettalkoholethoxylaten oder Mischungen dieser Tenside enthalten.

Es kann vorteilhaft sein, solche Mischungen von APG-Verbindungen der Formel (IV) mit den erfindungsgemäßen Hydroxycarbonsäureestern zur Herstellung von kosmetischen Zubereitungen einzusetzen, in denen das Gewichtsverhältnis der APGs zu den Hydroxycarbonsäureestern bzw. deren Mischungen im Bereich von 3 : 1 bis 1 : 3 liegt.

Wässrige Formulierungen sind dabei besonders bevorzugt, insbesondere wenn sie schwach sauer eingestellt sind und vorzugsweise einen pH-Wert zwischen 5 und 6,5 aufweisen.

1. Herstellung einer Monoalkylcitronensäure

299,6 g (1,6 mol) eines C12-Fettalkohols wurden mit 127,2 g (0,4 mol) eines C12-14-Fettalkohols, der mit 3 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol umgesetzt war zusammen mit 384,2 g (2,0 mol) wasserfreier Citronensäure in einem Rührbehälter mit Wasserabscheider vorgelegt und unter einer Stickstoffatmosphäre auf 160 °C erhitzt. Nach Abschluss der Reaktion wurde auf 100 °C abgekühlt und das Endprodukt durch Destillation gewonnen. Es wurde ein gelber, viskoser blanker Ester erhalten (Ausbeute 775,0 g).

Die Verseifungszahl betrug 432, die Säurezahl wurde mit 284 gemessen, die OH-Zahl war 210, die Esterzahl betrug 148. Der Anteil an freie Citronensäure betrug 3,7 Gew.-%.

2. Anwendungstechnische Untersuchungen

Es wurde eine Mischung aus einem Ethersulfat (Texapon N der Anmelderin) sowohl mit reinem Laurylcitrat (V1) als auch mit erfindungsgemäßen Lauryl-/C12-14-Fettalkohol+3-EO-Citrat im Gewichtsverhältnis 3 : 1 bzw. 9 : 1 (E1 und E4) (bezogen auf Aktivsubstanz) in Wasser hergestellt, wobei der pH-Wert der Lösung auf 6 eingestellt wurde.

Ergebnisse:

V1	Laurylcitrat	trübe, separierende Flüssigkeit
2	Lauryl- C12-14-Fettalkohol+3-EO-Citrat (9 : 1)	klare, blanke Flüssigkeit
V3	Laurylcitrat + C12-14-Fettalkohol+3-EO-Citrat (9 : 1)	trübe, separierende Flüssigkeit
4	Lauryl- C12-14-Fettalkohol+3-EO-Citrat (3 : 1)	klare, blanke Flüssigkeit

Es wird deutlich, dass nur die erfindungsgemäßen Produkte zu brauchbaren Produkten führt. auch die nachträgliche Mischung von Alkyl- und Alkyloxycitraten (V3) führt nicht zum gewünschten Erfolg.

Es wurde weiterhin ein handelsübliches Alkyl(oligo)glycosid (APG - hier Plantacare 1200 der Anmelderin) mit unterschiedlichen Alkylcitraten wässrig formuliert. pH-Wert = 6. Das Gewichtsverhältnis zwischen APG und Alkylcitrat betrug jeweils 3 : 1. Der Gesamtaktivsubstanzgehalt der Lösung betrug jeweils 30 %.

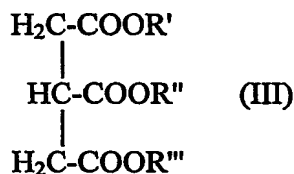
Ergebnisse:

Laurylcitrat	inhomogene, getrübe Dispersion
Lauryl- C12-14-Fettalkohol+3-EO-Citrat (9 : 1)	homogene, schwach opake Lösung
Lauryl- C12-14-Fettalkohol+3-EO-Citrat (3 : 1)	homogene, schwach opake Lösung

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Hydroxycarbonsäureestern, indem man Hydroxycarbonsäuren oder deren Salze mit einer Mischung aus Alkoholen der allgemeinen Formeln (I) $R^1\text{-OH}$ und (II) $R^2\text{-(C}_2\text{H}_4)_n\text{-OH}$, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander, für einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen und n für eine Zahl zwischen 1 und 20 steht, bei Temperaturen von 120 bis 180 °C umsetzt, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindungen der Formeln (I) und (II) im Gewichtsverhältnis 10 : 1 bis 1 : 10 eingesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Hydroxycarbonsäure Citronensäure ausgewählt ist.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Alkohole der Formeln (I) und (II) im Gewichtsverhältnis 10 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise von 9 : 1 bis 1 : 1, besonders bevorzugt von 4 : 1 bis 1 : 1 und insbesondere von 1 : 1 eingesetzt werden.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hydroxycarbonsäure in solchen Mengen eingesetzt wird, dass das molare Verhältnis zwischen freien Carboxyl-Gruppen der Hydroxycarbonsäure und freien OH-Gruppen der Alkohole bei höchstens 3,5 : 1 und vorzugsweise bei 3 : 1 liegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reaktion bei Temperaturen von 150 bis 170, vorzugsweise bei 160 °C, durchgeführt wird.
6. Verwendung von Hydroxycarbonsäureestern, die hergestellt werden, indem man Hydroxycarbonsäuren oder deren Salze mit einer Mischung aus Alkoholen der allgemeinen Formeln (I) $R^1\text{-OH}$ und (II) $R^2\text{-(C}_2\text{H}_4)_n\text{-OH}$, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander, für einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen und n für eine Zahl zwischen 1 und 20 steht, bei Temperaturen von 120 bis 180 °C umsetzt, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindungen der Formeln (I) und (II) im Gewichtsverhältnis 10 : 1 bis 1 : 10 eingesetzt werden, in kosmetischen, wässrigen Zusammensetzungen.

7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die kosmetischen Mittel entweder Alkylethersulfate oder Alkyloligoglycoside oder Fettalkoholethoxylate oder Mischungen dieser Tenside enthalten.
8. Hydroxycarbonsäureester, dadurch gekennzeichnet, dass man Hydroxycarbonsäuren oder deren Salze mit einer Mischung aus Alkoholen der allgemeinen Formeln (I) R^1-OH und (II) $R^2-(C_2H_4)_n-OH$, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander, für einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen und n für eine Zahl zwischen 1 und 20 steht, bei Temperaturen von 120 bis 180 °C umsetzt, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Formeln (I) und (II) im Gewichtsverhältnis 10 : 1 bis 1 : 10 eingesetzt werden.
9. Hydroxycarbonsäureester nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Hydroxycarbonsäure Citronensäure ausgewählt ist.
10. Mischungen von isomeren Citronensäureestern und ggf. freier, unveresterter Citronensäure, wobei die Mischungen Ester gemäß der allgemeinen Formel (III) enthalten,



in der R' , R'' , R''' für ein Wasserstoffatom, und/oder einen Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen und/oder einen ethoxylierten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen steht, wobei in den ethoxylierten Alkylresten zwischen 2 und 10 Teile Ethylenoxid pro Alkylrest enthalten sind, mit den Maßgaben, daß mindestens einer der Reste R' , R'' bzw. R''' einen solchen ethoxylierten Alkylrest darstellt, wobei das Verhältnis von Mono- zu Diestern in der Mischung bei 1 : 1 bis 1 : 2 liegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 03/13978

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C67/08 C07C69/704 C07C69/675 A61K7/48 C11D1/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C A61K C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BE 870 889 A (SISAS S P A) 15 January 1979 (1979-01-15) the whole document	1-3, 5, 8, 9
X	EP 0 852 944 A (OREAL) 15 July 1998 (1998-07-15) the whole document	6, 8, 9
X	EP 0 199 131 A (ROL SPA) 29 October 1986 (1986-10-29) the whole document	6-10
X	WO 94/10970 A (QUEST INT ; CHEETHAM PETER SAMUEL JAMES (GB); GRAAF THALIE PAULINA (GB) 26 May 1994 (1994-05-26) cited in the application claims	6, 8, 9
----- -/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 April 2004

Date of mailing of the international search report

29/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Österle, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/13978

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 282 289 A (UNILEVER PLC ; UNILEVER NV (NL)) 14 September 1988 (1988-09-14) cited in the application page 6, line 23 - line 43; examples -----	6-9
A	DE 23 61 716 A (HENKEL & CIE GMBH) 26 June 1975 (1975-06-26) the whole document -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 05/13978

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
BE 870889	A	15-01-1979	IT 1098010 B BE 870889 A1	31-08-1985 15-01-1979
EP 0852944	A	15-07-1998	FR 2758261 A1 DE 69704197 D1 DE 69704197 T2 EP 0852944 A1 ES 2157055 T3 JP 2922180 B2 JP 10194918 A US 6024947 A	17-07-1998 12-04-2001 19-07-2001 15-07-1998 01-08-2001 19-07-1999 28-07-1998 15-02-2000
EP 0199131	A	29-10-1986	IT 1201411 B AU 594328 B2 AU 5507586 A BR 8601313 A DD 251748 A5 DK 127986 A EG 18255 A EP 0199131 A2 ES 8705844 A1 GR 860740 A1 HU 40994 A2 IN 164904 A1 JP 61251637 A KR 9307304 B1 MX 162553 A NO 861140 A PT 82269 A ,B YU 45686 A1 ZA 8602142 A	02-02-1989 08-03-1990 02-10-1986 02-12-1986 25-11-1987 27-09-1986 30-12-1992 29-10-1986 01-08-1987 22-07-1986 30-03-1987 01-07-1989 08-11-1986 05-08-1993 22-05-1991 29-09-1986 01-04-1986 29-02-1988 26-11-1986
WO 9410970	A	26-05-1994	AT 156703 T AU 5178193 A DE 69313127 D1 DE 69313127 T2 WO 9410970 A1 EP 0666733 A1 JP 2895234 B2 JP 8502982 T US 5635190 A	15-08-1997 08-06-1994 18-09-1997 08-01-1998 26-05-1994 16-08-1995 24-05-1999 02-04-1996 03-06-1997
EP 0282289	A	14-09-1988	CA 1321207 C US 4866202 A US 4866203 A DE 3886432 D1 DE 3886432 T2 EP 0282289 A1 ES 2061639 T3 US 5047166 A AT 98865 T AU 604363 B2 AU 2093088 A BR 8804168 A ZA 8805985 A	10-08-1993 12-09-1989 12-09-1989 03-02-1994 11-05-1994 14-09-1988 16-12-1994 10-09-1991 15-01-1994 13-12-1990 15-02-1990 27-03-1990 25-04-1990
DE 2361716	A	26-06-1975	DE 2361716 A1 BE 823123 A1	26-06-1975 09-06-1975

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 05/13978

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2361716	A	BR 7410323 A	29-06-1976
		DK 592974 A	11-08-1975
		FR 2254308 A1	11-07-1975
		IT 1026917 B	20-10-1978
		JP 50089542 A	18-07-1975
		NL 7414884 A	16-06-1975

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationaler Patentzeichen

PCT/EP 03/13978

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C67/08 C07C69/704 C07C69/675 A61K7/48 C11D1/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C A61K C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	BE 870 889 A (SISAS S P A) 15. Januar 1979 (1979-01-15) das ganze Dokument	1-3,5,8, 9
X	EP 0 852 944 A (OREAL) 15. Juli 1998 (1998-07-15) das ganze Dokument	6,8,9
X	EP 0 199 131 A (ROL SPA) 29. Oktober 1986 (1986-10-29) das ganze Dokument	6-10
X	WO 94/10970 A (QUEST INT ; CHEETHAM PETER SAMUEL JAMES (GB); GRAAF THALIE PAULINA (GB) 26. Mai 1994 (1994-05-26) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	6,8,9
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. April 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/04/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Österle, C

INTERNATIONALE FORSCHENBERICHT

Internationales Patentzeichen

PCT/EP 05/13978

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 282 289 A (UNILEVER PLC ; UNILEVER NV (NL)) 14. September 1988 (1988-09-14) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Zeile 23 - Zeile 43; Beispiele -----	6-9
A	DE 23 61 716 A (HENKEL & CIE GMBH) 26. Juni 1975 (1975-06-26) das ganze Dokument -----	1-10

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu derselben Patentfamilie gehören

Internationale Einzelzeichen

PCT/EP US/13978

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
BE 870889	A	15-01-1979	IT 1098010 B BE 870889 A1	31-08-1985 15-01-1979
EP 0852944	A	15-07-1998	FR 2758261 A1 DE 69704197 D1 DE 69704197 T2 EP 0852944 A1 ES 2157055 T3 JP 2922180 B2 JP 10194918 A US 6024947 A	17-07-1998 12-04-2001 19-07-2001 15-07-1998 01-08-2001 19-07-1999 28-07-1998 15-02-2000
EP 0199131	A	29-10-1986	IT 1201411 B AU 594328 B2 AU 5507586 A BR 8601313 A DD 251748 A5 DK 127986 A EG 18255 A EP 0199131 A2 ES 8705844 A1 GR 860740 A1 HU 40994 A2 IN 164904 A1 JP 61251637 A KR 9307304 B1 MX 162553 A NO 861140 A PT 82269 A ,B YU 45686 A1 ZA 8602142 A	02-02-1989 08-03-1990 02-10-1986 02-12-1986 25-11-1987 27-09-1986 30-12-1992 29-10-1986 01-08-1987 22-07-1986 30-03-1987 01-07-1989 08-11-1986 05-08-1993 22-05-1991 29-09-1986 01-04-1986 29-02-1988 26-11-1986
WO 9410970	A	26-05-1994	AT 156703 T AU 5178193 A DE 69313127 D1 DE 69313127 T2 WO 9410970 A1 EP 0666733 A1 JP 2895234 B2 JP 8502982 T US 5635190 A	15-08-1997 08-06-1994 18-09-1997 08-01-1998 26-05-1994 16-08-1995 24-05-1999 02-04-1996 03-06-1997
EP 0282289	A	14-09-1988	CA 1321207 C US 4866202 A US 4866203 A DE 3886432 D1 DE 3886432 T2 EP 0282289 A1 ES 2061639 T3 US 5047166 A AT 98865 T AU 604363 B2 AU 2093088 A BR 8804168 A ZA 8805985 A	10-08-1993 12-09-1989 12-09-1989 03-02-1994 11-05-1994 14-09-1988 16-12-1994 10-09-1991 15-01-1994 13-12-1990 15-02-1990 27-03-1990 25-04-1990
DE 2361716	A	26-06-1975	DE 2361716 A1 BE 823123 A1	26-06-1975 09-06-1975

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu derselben Patentfamilie gehören

Internationale Zeichen

PCT/EP 03/13978

Im Recherchebericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2361716	A	BR 7410323 A	29-06-1976
		DK 592974 A	11-08-1975
		FR 2254308 A1	11-07-1975
		IT 1026917 B	20-10-1978
		JP 50089542 A	18-07-1975
		NL 7414884 A	16-06-1975
<hr/>			